

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-110801

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
H01L 39/24

(21)Application number : 11-284494

(71)Applicant : YAO TAKESHI  
HOYA CORP

(22)Date of filing : 05.10.1999

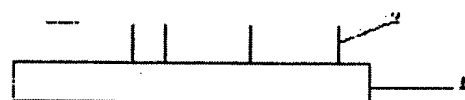
(72)Inventor : YAO TAKESHI

**(54) PATTERN FORMATION METHOD, ELECTRONIC ELEMENT, OPTICAL ELEMENT, AND CIRCUIT SUBSTRATE****(57)Abstract:**

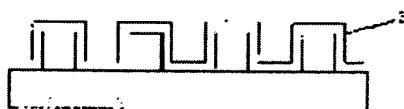
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for eliminating the need for high-temperature heating when forming a fine pattern with improved uniformity being made of the thin film of a metal oxide on the surface of a base.

**SOLUTION:** The method for forming a layer with a desired pattern on the surface of a base includes a process (a) for covering a region where no oxide layer is formed with a covering material for a surface for forming a pattern on the base; a process (b) for forming a layer such as an oxide of an element on the entire surface of the pattern formation surface of the base by applying a solution such as the fluoro metal complex compound of at least one type of element, or an aqueous solution of hydrofluoric acid being selected from a group consisting of alkaline earth metal and transition metal under the presence of a fluoride ion-capturing agent; and a process (c) for eliminating the covering material and the layer formed on the surface.

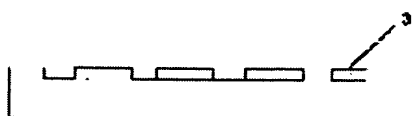
(A)



(B)



(C)

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-110801

(P2001-110801A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	B 4 M 1 1 3
39/24	Z A A	39/24	Z A A F 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-284494

(22) 出願日 平成11年10月5日 (1999. 10. 5)

(71) 出願人 595038084

八尾 健

大阪府交野市郡津2丁目28番12号

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 八尾 健

大阪府交野市郡津2丁目28番12号

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇 (外1名)

Fターム (参考) 4M113 AD36 BA23 BA25 BC02 CA33

5F058 BA20 BB05 BB07 BC03 BC20

BF46 BJ01

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法、並びに電子素子、光学素子及び回路基板

(57) 【要約】

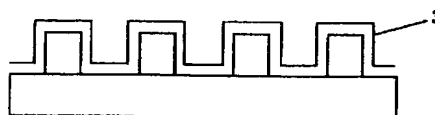
【課題】 基材の表面に、金属酸化物の薄膜からなる均質性に優れた微細なパターンを形成する際に高温加熱が不要な方法を提供する。

【解決手段】 (a) 基材上のパターンを形成する面について、酸化物層を形成しない領域を、被覆材で被覆する工程; (b) 上記の基材のパターン形成面の全面に、フッ化物イオン捕捉剤の存在下に、アルカリ土類金属、遷移金属などからなる群より選ばれる1種以上の元素のフルオロ金属錯化合物などの水溶液若しくはフッ化水素酸溶液を適用して、上記の元素の酸化物などの層を形成させる工程; 並びに (c) 上記の被覆材及びその表面に形成された上記の層を除去する工程を含む、基材の表面に、所望のパターンを有する層を形成する方法。

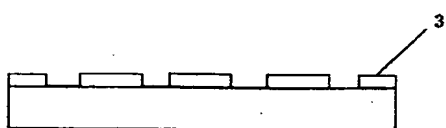
(A)



(B)



(C)



## 【 特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 基材上のパターンを形成する面について、酸化物層を形成しない領域を、被覆材で被覆する工程;

(b) 上記の基材のパターン形成面の全面に、フッ化物イオン捕捉剤の存在下に、アルカリ土類金属、遷移金属、ガリウム、インジウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のフルオロ金属錯化合物及び/又は金属フッ化物の水溶液若しくはフッ化水素酸溶液を適用して、上記10の元素の酸化物層を形成させる工程;並びに

(c) 上記の被覆材及びその表面に形成された上記の層を除去する工程を含む、基材の表面に、所望のパターンを形成する所望の元素の酸化物層を形成する方法。

【請求項2】 前記(c)の工程において、液相中に、物理的エネルギーを与えることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記(c)の工程において、透光性を有する少なくとも一つの面を通して光照射することにより、前記の薄膜のうち光触媒活性を有する層が、前記被覆材を光分解することを特徴とする、請求項1記載の方法。20

【請求項4】 前記の層を、それぞれ異なる又は同一のパターンで繰り返し形成させて、積層構造を形成する、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 前記の被覆材が、有機材料であり、それに対する酸化物層の付着性が、基材に対する付着性よりも低い、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 前記の被覆材が、ホトレジストである、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 前記の基材が、半導体である、請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 前記の基材が、絶縁体である、請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 前記の金属酸化物が、希土類酸化物、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化タンタル、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化インジウム、二酸化ケイ素、酸化スズ、酸化アンチモン及び酸化ビスマスである単一の金属元素の酸化物;並びにペロブスカイト型複合酸化物、チタン酸ジルコニウム及びパイロクロア型チタン酸鉛である複合酸化物;それらを主成分とする固溶体からなる群より選ばれる1種以上である、請求項1～8のいずれか1項記載の方法によって形成された金属酸化物層のパターン。

【請求項10】 前記の金属酸化物が、酸化チタンである、請求項1～8のいずれか1項記載の方法によって形成された金属酸化物層のパターン。

【請求項11】 前記の金属酸化物が、ペロブスカイト50

型複合酸化物である、請求項1～8のいずれか1項記載の方法によって形成された金属酸化物層のパターン。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項記載の方法によってパターンを形成された電子素子。

【請求項13】 請求項1～11のいずれか1項記載の方法によってパターンを形成された光学素子。

【請求項14】 請求項1～11のいずれか1項記載の方法によってパターンを形成された回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材の表面に、金属酸化物又はその固溶体の層からなるパターンを形成する方法に関し、また、そのようにしてパターンを形成された電子素子、光学素子及び回路基板に関する。

【0002】なお、ここで、金属元素とは、ケイ素のような半金属元素を包含する概念として用いる。また、金属酸化物には、単一の金属の酸化物だけでなく、複合酸化物及びこれら金属酸化物を主成分とする固溶体をも包含する。

【0003】

【従来の技術】基材の表面に金属酸化物の薄膜を形成させる方法には、スパッタ法、CVD法、真空蒸着法、クラスタイオンビーム法のような気相法、及びゾルゲル法などの液相法が挙げられる。従来、微細な配線パターンを有する薄膜を形成するには、基材上の全面に薄膜を形成し、レジスト材料を塗付し、露光し、現像して、パターンニングした後、薄膜をエッチングし、レジスト材料を剥離することにより行っていた。

【0004】近年、装置の小型軽量化を達成するために、配線の微細・積層化及び成膜厚の増大が、特に半導体関連分野で求められている。特に、配線の高層化に伴い、膜厚の均一性と、高加工寸法精度を達成し得て、高アスペクト比に対応し得る方法が求められている。そのため、気相薄膜形成方法では、ステップカバレッジや指向性を向上させているが、それは同時に装置を特殊で高価なものにしている。また、密閉空間を必要とする装置上の制約から、面積の大きい金属酸化物薄膜のパターンを得ることは困難である。そのうえ、多くの場合に高温で実施する必要があり、そのため基材の種類が制限され、更には金属酸化物層の収縮によって寸法精度が維持できない。

【0005】一方、ゾルゲル法の場合、複雑な形状の薄膜を作成することが困難なうえ、金属アルコキシドから形成された金属水酸化物を金属酸化物の結晶に転換するのに、通常、200℃以上の加熱処理が必要であり、その工程で、耐熱性の劣るレジスト材が劣化して、寸法精度を維持することができず、また得られた薄膜の熱変形や収縮によるクラックを生じ易い。そのため基材の種類が制限され、更には金属酸化物層の収縮によって寸法精度が維持できない。

【0006】本発明者は、先に、フルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化合物から、水溶液直接合成法によって、熱処理を必要とせずに基材の表面に、酸化チタン（特再平10-811020号公報）；酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム及び希土類酸化物（特再平8-28385号公報）；酸化インジウム－酸化スズ固溶体（特開平10-338523号公報）；ペロブスカイト型複合酸化物（特開平8-310802号公報）；希土類元素及び／又はアルカリ土類元素と銅を分子中に含む複合酸化物（特開平10-265220号公報）；チタン酸ジルコニウム（特開平10-87330号公報）などの薄膜を形成させることを見出していたが、この合成法によって微細なパターン状薄膜が得られる方法は見出されていなかった。

【0007】したがって、金属酸化物の微細なパターン状薄膜、特に大面積及び／又は複雑な形状の薄膜を得るのに適した方法は、見出されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基材の表面に、金属酸化物の層からなる、均質性に優れた微細なパターン、特に大面積及び／又は複雑な形状の微細なパターンを、高温加熱することなく容易に形成しうる方法を提供することである。本発明のもう一つの目的は、そのような金属酸化物の層からなるパターンが形成された電子素子、光学素子及び回路基板を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成するために研究を重ねた結果、被覆材によってパターンを形成させた後、フルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化合物からの水溶液直接合成反応により、金属酸化物からなる層を形成させ、次いで該被覆材を除去することによって、金属酸化物の層からなる微細なパターンを形成しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、

(a) 基材上のパターンを形成する面について、酸化物層を形成しない領域を、被覆材で被覆する工程；

(b) 上記の基材のパターン形成面の全面に、フッ化物イオン捕捉剤の存在下に、アルカリ土類金属、遷移金属、ガリウム、インジウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のフルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化合物の水溶液若しくはフッ化水素酸溶液を適用して、上記の元素の酸化物の層を形成させる工程；並びに

(c) 上記の被覆材及びその表面に形成された上記の層を除去する工程を含む、基材の表面に、所望のパターンを形成する所望の元素の酸化物の層を形成する方法に関する。更に、本発明は、このような方法で形成されたパターン、並びに該パターンが形成された電子素子、光学

素子及び回路基板に関する。

【0011】本発明において、「パターン」は、単一の金属の酸化物、複合酸化物、それらの酸化物を主成分とする固溶体、それらの混合物の層により形成された模様又は構造を意味する。パターンは、どのような模様又は構造であってもよく、点、直線、曲線、円、螺旋、対称形、非対称形など、又はそれらの組合わせを含む。

【0012】本発明において、「層」は、粒子の集合体、粒子の凝集体、膜、薄膜などの形態を包含し、結晶でも、非晶質でもよく、析出物を含む。

【0013】

【発明の実施の形態】図1に本発明の方法の工程流れを示すが、これは本発明を限定するものではない。図1(A)は、基材上のパターンを形成する面について、層を形成しない領域を、被覆材で被覆している。図1(B)は、上記の基材のパターン形成面の全面に、フッ化物イオン捕捉剤の存在下に、アルカリ土類金属、遷移金属、ガリウム、インジウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のフルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化合物の水溶液若しくはフッ化水素酸溶液を適用して、上記の元素の酸化物の層を形成させている。ここで、図を作成する便宜上、層の厚さは基材及び被覆材表面において同一の膜厚に示されているが、それぞれに対する層の付着性を考えると被覆材表面の層の厚さは非常に薄いであろう。図1(C)は、上記の被覆材及びその表面に形成された上記の層を除去している。

【0014】本発明の基材は、その性質により限定されず、常温で固体である物質である。本発明で用いられる基材としては、シリコン、ゲルマニウムのようなIV族半導体；GaAs、GaP、InSb、InP、InAs、AlAs及びそれらの混晶のようなIII-V族半導体；ZnS、ZnSe、SnTe、CdS、CdTe及びそれらの混晶のようなII-VI族半導体；金属のような導電体；ガラス、アルミナのようなセラミックス；ダイヤモンド；プラスチック、ゴム、皮革のような合成、半合成又は天然の有機高分子材料などが例示され、基材それ自体が、その表面が上記の物質を含む複合体でも、上記の物質を表面層として有する複合体でもよい。また、半導体表面を酸化処理、窒化処理するなどの改質を行っていてもよい。配線を形成する基材表面を、ヘキサメチルジシラザン、酢酸エチルセロソルブなどで処理し、層との密着性を高めてもよい。基材は、例えば、金属酸化物の層パターンを形成された目的物が、電子素子の場合は半導体、ガラス、パターンを形成する金属酸化物とは異なる金属酸化物、ダイヤモンドなど、光学素子の場合は半導体、ガラス、プラスチックなど、回路基板の場合はエポキシ樹脂、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートのようなプラスチックなどというように、使用目的に応じて選択される。基材の形状は任意であって、板状

に限定されず、複雑な形状の基材も使用できる。

【0015】本発明によって、基材表面にパターン状に層が形成される金属酸化物としては、希土類酸化物、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化タンタル、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化インジウム、二酸化ケイ素、酸化スズ、酸化アンチモン及び酸化ビスマスである単一の金属元素の酸化物；並びにペロブスカイト型複合酸化物及びチタン酸ジルコニウム、パイロクロア型チタン酸鉛などのような複合酸化物が例示される。

【0016】希土類酸化物としては、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化プロメチウム、酸化サマリウム、酸化ユーロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム及び酸化ルテチウムが挙げられる。

【0017】酸化物の固溶体としては、酸化ジルコニウム-酸化イットリウム固溶体、酸化インジウム-酸化スズ固溶体、チタン酸ジルコニウム-酸化スズ固溶体、酸化マンガンランタン-酸化ストロンチウム固溶体などが例示される。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明においてペロブスカイト型複合酸化物とは、立方晶（擬立方晶を含む）ペロブスカイト型、正方晶（擬正方晶を含む）ペロブスカイト型、斜方晶（擬斜方晶を含む）ペロブスカイト型、六方晶（擬六方晶を含む）ペロブスカイト型、三方晶（菱面体を含む）ペロブスカイト型、単斜晶ペロブスカイト型、三斜晶ペロブスカイト型および酸素欠損ペロブスカイト型；ならびにこれらと類似の結晶構造を有する一連の複合酸化物をいう。該ペロブスカイト型複合酸化物は、結晶系の如何によらず、ペロブスカイト型結晶構造を有する複合酸化物であり、例えば、一般式(1)：



（式中、 $M^1$ は、希土類金属及び／又はアルカリ土類金属原子であり； $M^2$ は、遷移金属及び／又は3A族金属原子であり； $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、電気的中性を満足させる数である）で示され、典型的には $M^1 M^2 O_3$ で示される複合酸化物であるが、これに限定されるものではない。

【0019】 $M^1$ としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムのような希土類金属原子；及びベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのようなアルカリ土類金属原子が挙げられ、1種でも同一結晶内に2種以上

が存在してもよい。また、 $M^1$ の一部として、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのようなアルカリ金属を含んでもよい。

【0020】 $M^2$ としては、スカンジウム、イットリウム、前述のランタン、セリウム系金属のような希土類金属原子；チタン、ジルコニウム、ハフニウムのような4族金属原子；バナジウム、ニオブ、タンタルのような5族金属原子；クロム、モリブデン、タングステンのような6族金属原子；マンガン、テクネチウム、レニウムのような7族金属原子；鉄、ルテニウム、オスミウムのような8族金属原子；コバルト、ロジウム、イリジウムのような9族金属原子；ニッケル、パラジウム、白金のような10族金属原子；銅、銀、金のような11族金属原子；及びアルミニウム、ガリウム、インジウムのような13族金属原子が例示され、1種でも、同一結晶内に2種以上が存在してもよい。また、 $M^2$ の一部として、ベリリウム、マグネシウムのようなアルカリ土類金属を含んでもよい。

【0021】ペロブスカイト型複合酸化物としては、 $YScO_3$ 、 $LaScO_3$ 、 $LaYO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、 $LaMnO_{3.12}$ 、 $LaMnO_{3.15}$ 、 $LaRhO_3$ 、 $La_2CuO_4$ 、 $(La_{0.9}Sr_{0.1})_2CuO_4$ 、 $La_2Cu_2O_5$ 、 $(La, Sr)MnO_3$ 、 $PrScO_3$ 、 $NdScO_3$ 、 $NdCoO_3$ 、 $NdMnO_3$ 、 $Nd_2CuO_4$ 、 $SmCrO_3$ 、 $SmCoO_3$ 、 $EuCrO_3$ 、 $GdScO_3$ 、 $GdCrO_3$ 、 $GdMnO_3$ 、 $GdCoO_3$ 、 $DyMnO_3$ 、 $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ 、 $La_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 、 $YBa_2Cu_3O_7$ のような希土類金属-遷移金属系複合酸化物； $CaCrO_3$ 、 $Ca_2Mn_2O_5$ 、 $CaTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $Sr_3Zr_2O_7$ 、 $Sr_4Zr_3O_{10}$ 、 $Sr_2Mn_2O_5$ 、 $SrCoO_3$ 、 $Sr_2CuO_4$ 、 $BaCrO_3$ 、 $BaCoO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaRuO_3$ のようなアルカリ土類金属-遷移金属系複合酸化物；及び $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaGaO_3$ 、 $LaGa_{1-m}Mg_mO_{3-n}$ （ $m=0\sim1$ 、 $n=0\sim0.5$ ）、 $LaInO_3$ 、 $NdAlO_3$ 、 $NdGaO_3$ 、 $SmAlO_3$ のような希土類金属-13族金属系複合酸化物が例示される。

【0022】上記以外のペロブスカイト型複合酸化物としては、 $PbTiO_3$ が例示される。

【0023】ペロブスカイト型以外の複合酸化物としては、 $ZrTiO_4$ 、パイロクロア型 $PbTiO_3$ などが例示される。

【0024】酸化物固溶体としては、上記の金属酸化物相互の固溶体のほか、上記の金属酸化物を主成分として、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどを含む固溶体が例示される。

【0025】このような金属酸化物のうち、本発明の方法が容易に適用でき、かつ有用性が高いことから、酸化チタン、酸化亜鉛及びペロブスカイト型複合酸化物が好

ましく、該ペロブスカイト型複合酸化物では、 $M^1$ が希土類金属で、 $M^2$ がクロム、マンガン、鉄、コバルト、銅又はガリウムである複合酸化物；及び $M^1$ がアルカリ土類金属で、 $M^2$ がチタンである複合酸化物が更に好ましい。

【0026】被覆材は、該酸化物層の付着性が、該酸化物層の基材に対する付着性よりも低い有機材料、例えば高分子材料が好ましい。例えば、酸化物層の付着性は極性の低い材料に対して低い。被覆材は、ポジ型又はネガ型レジスト材機能を有する材料（以下、レジスト）を用いることが好ましい。ポジ型レジストの例は、ノボラック系、アクリル系、メタクリレート系、ナフチルアクリレート系、トリフェニルシランオール系、ビスアジド系、ビニルフェノールスルホン系、ハロゲン系など、例えば、ノボラック樹脂とポリ（2-メチルペンテン-1-スルホン）、ノボラック樹脂と溶解阻害剤と酸発生剤、ポリメチルメタクリレート、ポリ（ブテン-1-スルホン）、ポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチル-2-クロロアクリレート）、 $\alpha$ -メチルスチレンと $\alpha$ -クロロアクリル酸の共重合体の組合わせなどが用いられる。ネガ型レジストの例は、ノボラック系、フェノール系などが挙げられ、例えばポリビニルフェノールとアジド化合物、ノボラック樹脂と架橋剤と酸発生剤などである。レジストは、2成分系又は3成分系であってもよい。特に、ノボラック系のポジ型レジストが好ましい。

【0027】本発明の酸化物層のパターンを形成する方法は、

(a) 層を形成しない領域を、被覆材で被覆する工程；

(b) パターン形成面の全面に、フッ素化合物イオン捕捉剤の存在下に、アルカリ土類金属、遷移金属、ガリウム、インジウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン及びビスマスからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のフルオロ金属錯化合物などの水溶液を適用して、上記の元素の酸化物などの層を形成させる工程；並びに

(c) 上記の被覆材とともにその表面上の層を除去する工程を含む。

【0028】本発明のパターン形成方法において、被覆材及び層を形成する前に、基材表面を、表面を活性化して、析出する金属酸化物との親和性を向上させるための表面処理、例えばプラズマ処理、ヘキサメチルジシラン処理、アルカリ処理などを施し；及び／又は予め基材に応じた洗浄方法で洗浄してもよい。また、洗浄後、基材に応じた温度及び雰囲気乾燥処理してもよい。

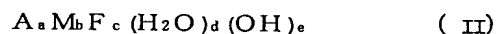
【0029】被覆材のパターン形成方法は、被覆材により異なる。層を形成しない面を保護するために被覆材で覆ってもよい。被覆材がレジストである場合は、スクリーン印刷のような印刷、塗付又は印刷、露光、現像してパターンニングするなどの慣用の方法を用いることができる。

【0030】レジストを塗付する方法は、ロールコー

ト、スピンコート、スリットコート、スリット・スピンコートなどが挙げられ、必要に応じて有機溶媒で希釈してもよい。レジスト塗付後、適宜、端面洗浄及びブリークしてもよい。レジストの露光には、紫外線；KrF、ArFなどのエキシマレーザ；i、gなどのX線；電子ビームなどを用いることができる。露光に際し、ハーフトーンマスクのような位相シフトマスクなどのマスクを用いてもよい。レジストの現像は、それぞれのレジストに応じた溶剤現像剤、例えば、酢酸-n-ブチル、又はアルカリ現像剤、例えばTMAH水溶液を用い、パドル式、シャワー式、ディップ式で行い、水洗する。その後、適宜、ポストブリークしてもよい。

【0031】工程(b)において、層を形成しない領域を被覆材で被覆した基材の表面に、金属酸化物又はその固溶体を形成させる方法は、該金属酸化物又は固溶体に含まれる1種又は2種以上の金属のフルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化物の水溶液若しくはフッ化水素酸溶液中に、フッ化物イオン捕捉剤を存在させて、該溶液中に該基材を浸漬するなどの方法により、両者を接触させることが好ましい。

【0032】本発明において原料として用いられるフルオロ金属錯化合物は、一般式(II)：



(式中、Aは、たがいに同一でも異なってもよい水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基を表し；Mは、上述の金属酸化物に対応する金属原子を表し；a、b及びcは、それぞれ1以上の数、d及びeは0以上の数であって、a、b、c及びeは、該金属錯化合物を電気的に中性にする数である)で示される、1種又は2種以上の水溶性の酸、塩基又は塩である。Aとしては、水素原子のほか；リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのようなアルカリ金属原子及びアンモニウム基が挙げられ、1種又は2種以上であってもよい。Mは、目的とする金属酸化物に応じて1種又は2種以上であってもよい。bが1の場合、aは1以上の数であって、cとeの和よりMの原子価を減じた数に相当する。eが0の場合、cは、Mが1価金属では2以上、2価金属では3以上、3価金属では4以上、4価金属では5以上の数である。

【0033】例えば、酸化チタン層の形成に用いられるフルオロチタン錯化合物は、一般式(III)：



(式中、a、b及びcは、前述のとおりである)で示される、水溶性の酸又は塩が用いられる。aは通常2であり、bが1のときcは通常6であり、すなわち、代表的には $A_2 Ti F_6$ で表されるが、複数のTi原子を有する多核錯化合物も用いられる。このような一般式(III)で示されるフルオロチタン錯化合物としては、 $H_2 Ti F_6$ 、 $(NH_4)_2 Ti F_6$ 、 $Na_2 Ti F_6$ 、 $K_2 Ti F_6$ 、 $Rb_2 Ti F_6$ 、 $Cs_2 Ti F_6$ などが例示される。

【0034】このようなフルオロ金属錯化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのようなアルカリ土類金属；スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、金、亜鉛のような遷移金属；インジウムのような13族金属；ケイ素、スズのような14族金属；及びアンチモン、ビスマスのような15族金属のフルオロ金属錯化合物が例示される。

【0035】また、金属フッ化物は、水又はフッ化水素酸に可溶なものが好ましい。このような金属フッ化物としては、フッ化ベリリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウムのようなアルカリ土類金属のフッ化物；フッ化ガドリニウムのような希土類金属のフッ化物；フッ化ジルコニウム、フッ化ハフニウムのような4族金属のフッ化物；及びフッ化タンタル、フッ化マンガン、フッ化コバルト、フッ化銅、フッ化亜鉛などが例示され、一部にリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのようなアルカリ金属のフッ化物を用いてもよい。

【0036】このようなフルオロ金属錯化合物や金属フッ化物は、溶液中では、対応する錯イオン及び／又はイオンの形で存在する。

【0037】本発明に用いられるフルオロ金属錯化合物や金属フッ化物は、どのような製法で製造されたものでもよく、例えば目的とする析出物に相当する金属酸化物又は複合酸化物若しくは固溶体の各成分に相当する複数の金属酸化物を、フッ化水素酸中で反応させることによって、系内で該金属のフルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化物として生成させることもできる。例えば、フルオロチタン錯化合物の場合、酸化チタン粉末をフッ化水素酸で処理して、フルオロチタン酸としてもよい。酸化チタンとしては、ルチル型、アナターズ型、ブルックライト型、アモルファスのいずれを用いてもよい。

【0038】また、フルオロ金属錯化合物は、対応する金属水酸化物又はオキシ水酸化物を、二フッ化水素アンモニウム又は二フッ化水素ナトリウムのような二フッ化水素アルカリ金属の水溶液に溶解、反応させて製造してもよい。

【0039】フルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化物は、化合物によっても異なるが、通常 $10^{-9}$ ～ $10$  mol/L、好ましくは $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$  mol/Lの濃度の水溶液に調製して用いられる。調製されたフルオロ金属錯化合物の水溶液に、更に過剰の金属酸化物を添加して、高濃度溶液又は飽和溶液にした後に、溶解しない金属酸化物をろ別して除いた水溶液を用いてもよい。あるいは、通常、濃度0.005～50重量%、好ましくは0.01

～50重量%のフッ化水素酸に、金属酸化物を溶解させ、系内でフルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化物を形成させる。なお、本発明において、水溶液とは、水と可溶な有機溶媒を含有するものも含有し、水が主成分である限り、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類；ジエチルエーテルなどのエーテル類；アセトンなどのケトン類；その他水に可溶な有機溶媒が存在していてもよい。

【0040】更に、このようなフルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化物の水溶液若しくはフッ化水素酸溶液に、種結晶を添加しても差支えない。種結晶としては、目的とする金属酸化物層パターンと同一の金属酸化物が好ましく、また目的とする層が固溶体の場合は、該固溶体でも、それを構成する1種又は2種以上の金属酸化物でもよい。種結晶は、同一又は類似の結晶系若しくは原子間隔が類似した結晶系のものであれば、化学組成が目的とする層と異なってもよい。種結晶は、通常 $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微細なものがよく、 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が好ましく、その添加量は任意であるが微量でよい。種結晶の添加によって、析出速度を上げたり、均質な層を得ることができる。このような種結晶として、マイクロフィルタでろ過して通過したる液中の微細結晶をそのまま用いてもよい。また、酸化マンガンランタンなど、種結晶の添加によって、該種結晶の結晶系と同一の結晶系に属する層を形成させることができる。

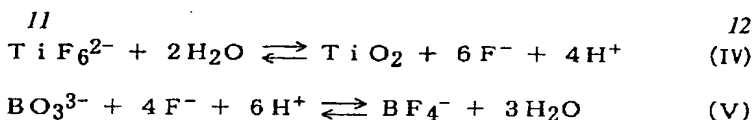
【0041】本発明においては、フルオロ金属錯化合物及び／又は金属フッ化物の水溶液若しくはフッ化水素酸溶液に、フッ化物イオンによって安定な化合物を形成するフッ化物イオン捕捉剤を添加することにより、対応する金属酸化物又はそれらの固溶体の層を析出させる。

【0042】本発明で用いられるフッ化物イオン捕捉剤には、液相内に溶解させて用いる均一系と、固形物である不均一系とがある。目的に応じて、これら両者の一方を用いても、併用しても差し支えない。

【0043】均一系フッ化物イオン捕捉剤としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、酸化ホウ素などのホウ素化合物のほか、塩化アルミニウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水などが例示される。例えば、オルトホウ酸を用いて $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ から酸化チタンを析出させる際には、式(V)で示される平衡が $\text{F}^-$ を消費する方向に移動するので、式(IV)で示される平衡が、 $\text{F}^-$ を生成する方向に移動し、その結果、酸化チタンが析出する。このような捕捉剤は、通常、水溶液の形で用いられるが、粉末の形で添加して、系中で溶解させてもよい。該捕捉剤の添加は、1回に、又は数回に分けて間欠的に行ってもよく、制御された供給速度、例えば一定の速度で、連続的に行ってよい。

【0044】

【化1】



【0045】不均一系フッ化物イオン捕捉剤としては、アルミニウム、チタン、鉄、ニッケル、マグネシウム、銅、亜鉛などの金属；ガラスなどのセラミックス；及びケイ素、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシウムなどのその他の無機物が例示される。このような固形物を溶液に添加又は挿入すると、固形物近傍の $\text{F}^-$ が消費されてその濃度が減少するので、化学平衡がシフトして、金属酸化物が析出する。このような固形物を用いると、その添加又は挿入する方法と反応条件により、溶液に浸漬した基材表面の全体に金属酸化物の層を析出させることができる。また、薄膜の形成を、選択された局部、すなわち該固形物が存在する近傍に限定することもできる。あるいは、均一系と不均一系のフッ化物イオン捕捉剤を併用することにより、基材表面の層を部分的に厚くすることもできる。

【0046】均一系フッ化物イオン捕捉剤は、析出物の種類や形状によっても異なるが、溶液中のフッ化物イオンの当量に相当する量に対して、通常 $10^{-4} \sim 1$ 、 $0.00$ 倍であり、析出により良好な層を形成させる場合、好ましくは $10^{-2} \sim 500$ 倍の範囲で用いられる。該捕捉剤は、一度に大量に系に添加すると、急速に平衡の移動が起こって溶液中で結晶が生成して液が白濁し、基材表面における層の形成に有効に寄与しない分が生ずることがある。したがって、該捕捉剤の添加を徐々に行うことが好ましい。

【0047】あるいは、基材の種類によっては、基材自体が不均一系フッ化物イオン捕捉剤として機能することもある。

【0048】反応温度は、系が溶液を維持する範囲で任意に設定できるが、 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。本発明において特徴的なことは、金属酸化物の層を、常温で形成させるのが可能なことである。反応時間は任意であり、目的とする薄膜の厚さに応じて反応時間が長くなる。

【0049】このようにして、基材上のパターンを形成する面について、酸化物層を形成しない領域は、被覆材で被覆され、更に、該基材のパターン形成面の全面に、酸化物層が形成されている。金属酸化物の層は、例えば厚さ $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、薄膜の形態が好ましい。

【0050】該金属酸化物は、単一の金属の酸化物でも、複合酸化物でもよく、またこれらの金属酸化物を主成分とする固溶体でも、これらの金属酸化物の混合物でもよい。また、これらの金属酸化物には、液中のフッ素原子が取り込まれることもある。このようにして形成さ

れた薄膜は、一般に、焼成のような加熱工程を経なくても、結晶化した金属酸化物析出物として得られるが、目的に応じて加熱工程を設けてもよい。被覆材表面の金属酸化物の層は、基材表面の金属酸化物の層に比べて付着性が悪く、気密性に欠けることがある。

【0051】本発明の(c)の工程において、液相中に物理的エネルギーを与え、被覆材の表面に形成された余剰の金属酸化物の層の一部又は全部を除去することが好ましい。例えば、水、洗浄剤、有機溶媒若しくはレジスト剥離液のような液相中に超音波を適用するか、又は水、洗浄剤若しくは有機溶媒をシャワーのように適用する。被覆材がレジストである場合は、必要であれば液相中に物理的エネルギーを与えた後に、乾式のレジスト剥離方法、例えばUV/ $\text{O}_3$ 又は $\text{O}_2$ プラズマ法により、レジストを乾式剥離してもよい。

【0052】本発明の(c)の工程において、透光性を有する少なくとも一つの面を通して光照射することにより、前記の層のうち光触媒活性を有する層が、前記被覆材を光分解して、除去することが好ましい。光触媒として働く層は、例えば $\text{TiO}_2$ 及び $\text{SrTiO}_3$ である。光触媒機能により、被覆材は、酸化されて、分解される。また、透光性を有する少なくとも一つの面を通して、紫外線などを照射することにより、被覆材を一部又は全部分解し、その後残滓を洗浄又は湿式若しくは乾式剥離することにより、除去することができる。被覆材を除去する方法は、上記の方法に限定されない。例えば、電磁波又は熱を加えることにより除去してもよい。

【0053】有機溶媒及び剥離液は、用いる基材、被覆材及び形成された層の特性を考慮して適宜選択する。例えば、アセトンのようなケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチルのようなエステル系溶媒；フェノール系溶媒；テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒；グリコールエーテル系溶媒；ジメチルスルホキシド；アルカノールアミン；硫酸／過酸化水素、硫酸／オゾン、過酸化水素／オゾン／水、硫酸／過酸化水素／フッ酸、アンモニウム／過酸化水素／水のような湿式方式の剥離溶液などを用いることができる。

【0054】被覆材を除去する工程において、除去工程を容易に又は迅速に行うために、予め又は工程中に、液相を、基材、被覆材、及び形成された層の特性を考慮して加熱してもよい。被覆材を除去した後、不要な物質又は溶体が残留しないように、水又はアルコールで置換してもよい。除去工程を行う場合は、液相中、液に不溶なパーティクルの再付着を防止することが好ましい。

【0055】前記の層を、それぞれ異なる又は同一のパターンで繰り返し形成させて、積層構造を形成することが好ましい。それぞれ異なる若しくは同一のパターン、



又はその組合せを用いて、工程(a)～(c)を繰り返すことにより、立体的な構造を形成することができる。また、工程(b)において、層を形成した後、洗浄し、更に他の金属元素を含む層を積層してもよい。立体的な構造を形成する際にも、同様に、1種以上の金属元素を含む異なる組成の層を形成することができる。本発明の層のパターンは、また、型として用いることができる。本発明により形成されたパターンを型として用いて、別のパターンを形成し、必要ならばそのまま保護部材として用いることができる。また、本発明の層パターンは高

【0056】本発明の金属酸化物でパターン形成された電子素子はクロスハッチングパターン、ガスセンサ、バリスタ、電圧安定化素子、避雷器、整流素子などに用いることができる。本発明により誘電性を有している金属酸化物でパターン形成された電子素子は、半導体素子、トランジスタ、ダイオード、コンデンサ、キャパシタ、半導体メモリ、SAWデバイス、共振子、弾性表面波フィルタ、DRAM、FE<sup>2</sup>PROM、圧電素子、磁気センサ、多機能センサなどに用いることができる。

【0057】本発明によりパターン形成された光学素子は、プリズム、光スイッチ、変調器、光学レンズ、光機能デバイス、光導波路、光回路素子、発光素子、受光素子などに用いることができる。

【0058】本発明によりパターン形成された回路基板は、プリント回路、集積回路などに用いることができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明を、実施例によって更に詳細に説明する。実施例中、溶液の%表示は重量%である。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0060】実施例1

1.0 cm×1.5 cmのガラス基材の表面を、ヘキサメチルジシラザンで処理した後、レジストとして、ポジ型ノボラック系レジストを、30 μm×40 μmの長方形パターン状にスクリーン印刷し、90℃に30分加熱した。次いで、上記の長方形パターンを形成させた領域に、高圧水銀灯により、後述の平行線状パターンを形成させるように、ホットマスクを介して25 W/cm<sup>2</sup>の紫外線を1.5秒照射した。照射した試料を、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液からなる現像液に、25℃で60秒浸漬し、該現像液に溶解する部分を溶解させ、純水で洗浄した後、120℃で30分加熱した。このようにして、レジストで被覆した領域に、線幅1 μm、線間隔1 μmのガラス基材を露出させ、残余の部分がレジストで被覆された平行線状パターンを有する基材を得た。

【0061】純水500 mlに、46%フッ化水素酸2 ml及びルチル型酸化チタン粉末7 gを加え、温度35℃で24時間攪拌して溶解させ、反応させた。溶解しなかったチタン粉末をろ過によって除去して、フルオロチタン酸のフッ化水素酸溶液を得た。得られた溶液のフルオロチタン酸濃度は、10<sup>-3</sup> mol/Lであった。

【0062】この溶液に、温度35℃で上記のパターン化基材を浸漬し、オルトホウ酸を1時間間隔で5 gずつ6回添加して、更に6時間静置したところ、基材の表面に、均質な薄膜が形成された。該基材を溶液から取り出し、水洗して室温で乾燥した。薄膜X線回折(TF-XRD)により、表面にアナタース型酸化チタンの一様な薄膜が形成されていることを確認した。

【0063】これを室温でアセトン中に浸漬して、超音波処理を行った。レジスト表面の酸化チタンが乖離し、レジストも溶解しないし剥離して、ガラス基材表面に平行線パターン状の酸化チタン薄膜が形成された。断面及び表面を走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型X線分光装置(EDX)によって観察したところ、酸化チタン薄膜は、厚さが0.2 μmであり、レジストパターンが忠実に再現されていた。また、別途、同一条件で基材表面に直接に形成された酸化チタン薄膜は、緻密かつ均質であり、基材との密着性がよく、JIS K5400によって測定した鉛筆引っかき値は、7Hであった。

【0064】このようにして、基材表面に、レジストパターンを転写した酸化チタン薄膜の形成が可能であることが示された。

【0065】実施例2

酸化チタン層を析出させる工程で、次のようにして調製した溶液を用いた。すなわち、純水350 mlに(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 4.0 gを加え、30℃で24時間攪拌して溶解させ、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>の5.78×10<sup>-2</sup> mol/L水溶液を得た。これに、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した基材を浸漬し、酸化ホウ素を20 g添加して、35℃で5時間保持した。

【0066】以下、実施例1と同様にして、残存したレジストを除去し、レジストパターンを再現した酸化チタン層が得られた。該酸化チタン層は、SEM、EDX及びTF-XRDによって、厚さ0.2 μmのアナタース型であることが確認された。

【0067】実施例3

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>の量を2.0 g、酸化ホウ素の量を10 gとし、微粒子状の種結晶を含む分散液として、アナタース型TiO<sub>2</sub>粉末17.5 gを純粋400 mlに添加し、攪拌した後、2日間放置後、その上澄み液2 mlを添加し、酸化ホウ素の量を10 gとした以外は実施例2と同様にして、同様のパターン状酸化チタン層が得られた。SEM、EDX及びTF-XRDによって、該酸化チタン層が、厚さ0.2 μmのアナタース型であること

が確認された。

#### 【0068】実施例4

( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>の量を2.5gとし、種結晶分散液として、0.2μmの細孔を有するマイクロポアろ過装置を通して微粒子状の種結晶を含む分散液を用いた以外は実施例3と同様にして、厚さ0.2μm、パターン状のアナタース型酸化チタン層が得られた。

#### 【0069】実施例5～12

実施例1と同様にして、ガラス基材の表面に、ノボラック樹脂により平行線状のレジストパターンを形成させた。このパターン化基材を、表1に記載した金属化合物\*

表 1

		金属化合物溶液の調製				イオン捕捉剤		析出条件		酸化物薄膜	
		金属化合物		水性溶媒		種類	合計量 [mol]	温度 [℃]	時間 [h]	化学式	厚さ [μm]
		化学式	量[g]	種類	量[ml]						
実 施 例	5	Na <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> *	0.1	純水	40	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.0×10 <sup>-3</sup>	30	72	ZrO <sub>2</sub>	0.1
	6	ZrO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 98:2 固溶体	0.2	23% HF 水溶液	"	"	1.1×10 <sup>-1</sup>	"	"	ZrO <sub>2</sub> ·Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 98:2 固溶体	0.3
	7	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	"	30	"	"	"	60	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
	8	TiZrO <sub>4</sub>	0.05	"	50	"	2.5×10 <sup>-2</sup>	"	144	TiZrO <sub>4</sub>	0.2
	9	Ti <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	"	"	"	"	"	"	"	Ti <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	0.2
	10	LaMnO <sub>3</sub>	0.1	"	30	"	8.0×10 <sup>-2</sup>	"	70	LaMnO <sub>3</sub>	0.2
	11	SrTiO <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	"	"	SrTiO <sub>3</sub>	0.2
	12	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SnO <sub>2</sub> 10:1 固溶体	0.05	0.5% HF 水溶液	"	"	2.0×10 <sup>-3</sup>	"	"	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SnO <sub>2</sub> 10:1 固溶体	0.2

(注) \* 種結晶として、粒径0.2μm以下のZrO<sub>2</sub>を添加。

#### 【0071】実施例13

酸化チタンの代わりに酸化亜鉛を用いて、実施例1と同様の実験を行った。すなわち、0.2%フッ化水素酸に酸化亜鉛粉末を加え、30℃で1日攪拌した後、ホウ酸を、溶液中のフッ素に対して2当量になる量添加したものに、実施例1と同様のパターン化基材を30℃で288時間浸漬した。以下、実施例1と同様にして、残存したレジストを除去して、ガラス基材表面にパターン状の薄膜を得た。これを電気炉内で200℃に加熱して、酸化亜鉛薄膜のパターンを得た。

#### 【0072】実施例14

基材として、シリコン半導体の表面を窒化してSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層を形成したものを用い、該表面に、実施例2と同様にして、平行線パターン状の酸化チタンの薄膜を形成した。薄膜の厚さは、0.2μmであった。

#### 【0073】実施例15

基材として、SrTiO<sub>3</sub>の単結晶基板を用いた。焼成

\*及び水性溶媒から調製したそれぞれの金属化合物溶液に浸漬させ、フッ素イオン捕捉剤及び金属酸化物の析出条件を表1のように変えた以外は実施例1と同様にして、金属酸化物の薄膜を析出させた。次いで、実施例1と同様にアセトン中で超音波処理を行うことにより、残存したレジストを除去して、ガラス基材表面にパターン状の金属酸化物の薄膜を形成させた。得られた金属酸化物の薄膜とその厚さは、表1に示すとおりであった。

#### 【0070】

#### 【表1】

によって得られた(La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>粉末0.4gを、46%のフッ化水素酸400mlに加え、30℃で24時間攪拌した。原料粉末の不溶解分をろ別して、得られた溶液に、フッ化物イオンに対してモル比で0.25倍になるホウ酸を添加した。この溶液に、パターンを形成した基材を浸漬し、30℃で6日間保持したところ、黒色の酸化物薄膜の形成が認められた。次いで、実施例1と同様な方法により、レジストを除去した。その結果、SEM及びEDXにより、基材に銅、ランタン及びストロンチウムを含有する酸化物のパターン状薄膜が形成されていることが認められた。該酸化物のX線回折を行った結果、(La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のX線回折のピークに一致するピークが観察された。

#### 【0074】実施例16

実施例1と同様にして、基材及びレジストの表面に、アナタース型酸化チタンの薄膜を形成した。次いで、基材側から高圧水銀灯によって25W/cm<sup>2</sup>の紫外線を2時間

照射した。酸化チタンの触媒作用によりレジストが分解して、その表面に存在する酸化物薄膜が剥離し、レジストが除去された。このようにして、ガラス基材表面に平行線パターン状の、厚さ0.2  $\mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜を得た。

#### 【0075】

【発明の効果】本発明により、金属酸化物又はその固溶体からなる微細なパターンを、高温に加熱することなく容易に形成することができる。本発明のパターン形成方法は、金属酸化物の層を形成するための金属化合物溶液は、低濃度、低粘度の水溶液である。したがって、本発明の方法は、複雑な形状の基材にも適用が可能であり、形成されるパターンの加工精度及びアスペクト比は、被覆材の加工精度、例えばホール径などのレジストパターンの精度に依存するので、パターンの更なる微細化も可能である。また、緻密な層が得られ、高温の加熱を必要としないので、金属酸化物層の熱変形や収縮のおそれがない。

【0076】本発明のパターン形成方法は、各種の基材

及び各種の金属酸化物に適用が可能である。適用できる金属酸化物及びその固溶体は、絶縁体、強誘電体、磁性体、導電体、超電導体など多岐に渡っており、それらの個々の金属酸化物によって形成されるパターンの利用はもとより、本発明のパターン形成方法によって、異なる又は同一のパターンを繰り返し形成させることが可能なので、高層化した集積回路やマイクロマシンの形成が可能である。

【0077】したがって、本発明のパターン形成方法は、電子素子、光学素子、回路基板などの製造に極めて有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成法の一例を示す工程流れ図

#### 【符号の説明】

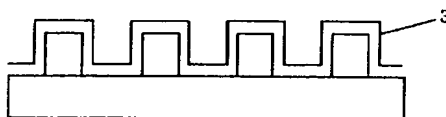
- 1：基材
- 2：被覆材、レジスト
- 3：酸化物層
- 3'：酸化物層のパターン

【図1】

(A)



(B)



(C)

